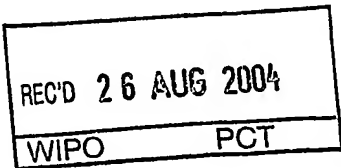


日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

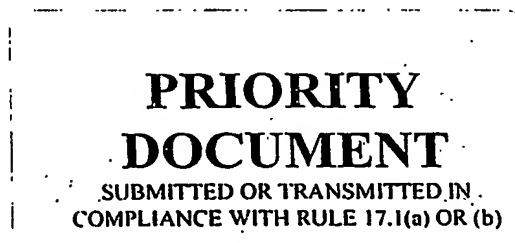
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 8月 8日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-206774
[ST. 10/C]: [JP2003-206774]

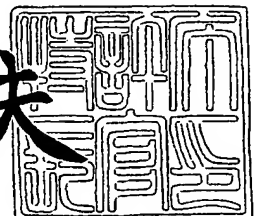
出 願 人
Applicant(s): スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー



2004年 3月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 1033819

【提出日】 平成15年 8月 8日

【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿

【国際特許分類】 C09J 7/00

【発明の名称】 非ハロゲン系難燃性アクリル系粘着シート又はテープ

【請求項の数】 10

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県相模原市南橋本 3 - 8 - 8 住友スリーエム株式会社内

 【氏名】 中村 佐和子

【特許出願人】

 【識別番号】 599056437

 【氏名又は名称】 スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー

【代理人】

 【識別番号】 100099759

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 青木 篤

 【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】

 【識別番号】 100077517

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 石田 敬

【選任した代理人】

 【識別番号】 100087413

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 古賀 哲次

【選任した代理人】

【識別番号】 100111903

【弁理士】

【氏名又は名称】 永坂 友康

【選任した代理人】

【識別番号】 100082898

【弁理士】

【氏名又は名称】 西山 雅也

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 209382

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9906846

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非ハロゲン系難燃性アクリル系粘着シート又はテープ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルキル（メタ）アクリレートモノマー、窒素含有モノマー及びカルボキシル基含有モノマーに由来する単位を含むアクリル系ポリマーと、水和金属化合物とを含む、難燃性アクリル系粘着シート又はテープ。

【請求項2】 アルキル（メタ）アクリレートモノマー及び窒素含有モノマーに由来する単位を含むアクリル系ポリマーと、水和金属化合物とを含む難燃剤含有粘着剤層、及び、

前記難燃剤含有粘着剤層の少なくとも片面の少なくとも一部と接しており、アルキル（メタ）アクリレートモノマー及びカルボキシル基含有モノマーに由来する単位を含むアクリル系ポリマーを含む第二の粘着剤層、を含む、難燃性アクリル系粘着シート又はテープ。

【請求項3】 前記難燃剤含有粘着剤層中に存在するアクリル系ポリマーの単位としてカルボキシル基含有モノマーに由来する単位をさらに含む、請求項2記載の難燃性アクリル系粘着シート又はテープ。

【請求項4】 前記第二の粘着剤層中に存在するアクリル系ポリマーの単位として窒素含有モノマーに由来する単位をさらに含む、請求項2記載の難燃性アクリル系粘着シート又はテープ。

【請求項5】 前記難燃剤含有粘着剤層の両面の少なくとも一部に、それぞれ前記第二の粘着剤層を有する、請求項2～4のいずれか1項記載の難燃性アクリル系粘着シート又はテープ。

【請求項6】 アルキル（メタ）アクリレートモノマー及びカルボキシル基含有モノマーに由来する単位を含むアクリル系ポリマーと、水和金属化合物とを含む難燃剤含有粘着剤層、及び、

前記難燃剤含有粘着剤層の少なくとも片面の少なくとも一部と接しており、アルキル（メタ）アクリレートモノマー及び窒素含有モノマーに由来する単位を含むアクリル系ポリマーを含む第二の粘着剤層、を含む、難燃性アクリル系粘着シート又はテープ。

【請求項 7】 前記難燃剤含有粘着剤層中に存在するアクリル系ポリマーの単位として窒素含有モノマーに由来する単位をさらに含む、請求項 6 記載の難燃性アクリル系粘着シート又はテープ。

【請求項 8】 前記第二の粘着剤層中に存在するアクリル系ポリマーの単位としてカルボキシル基含有モノマーに由来する単位をさらに含む、請求項 6 記載の難燃性アクリル系粘着シート又はテープ。

【請求項 9】 前記難燃剤含有粘着剤層の両面の少なくとも一部に、それぞれ前記第二の粘着剤層を有する、請求項 6～8 のいずれか 1 項記載の難燃性アクリル系粘着シート又はテープ。

【請求項 10】 前記難燃剤含有粘着剤層の両面の少なくとも一部に、それぞれ前記第二の粘着剤の層を有し、かつ、前記難燃剤含有粘着剤層がフォームである、請求項 5 又は 9 記載の難燃性アクリル系粘着シート又はテープ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は難燃性アクリル系粘着シート又はテープに関する。

【0002】

【従来の技術】

電子機器またはその部品として使用される材料の多くは難燃性が必要とされている。これらの部品に一般的に含有される難燃剤としては、高性能と考えられているハロゲン系（例えば、臭素系）の難燃剤が使用されるが、燃焼時の発煙及び毒性生成物の生成の問題や、難燃剤を含むコンパウンドの廃棄の問題がある。このため電子機器部品として使用される材料においては、ハロゲン系難燃剤の使用量の低減または回避が求められている。現在、ハロゲン系難燃剤の代わりに粘着シート又はテープ中に添加されうる非ハロゲン系難燃剤としては、水和金属化合物、リン酸エステル、ポリリン酸アンモニウム、赤リンなどが知られている（例えば、特許文献 1～4 を参照されたい）。

【0003】

しかしながら、リン酸エステル、ポリリン酸アンモニウムは臭素系難燃剤と比

較すると難燃性能が低い。さらにリン系難燃剤は樹脂中で可塑剤としても作用するので、粘着剤の極端な軟化、粘着剤表面への難燃剤のブリードなどが発生し、接着性能を低下させ、十分な保持力が保てない。赤リンはリン系難燃剤の効果を向上させるための助剤として添加されることが多いが、燃焼時にホスフィンガスを発生させるという問題点がある。

【0004】

一方、水和金属化合物を難燃剤として選択すると、臭素系難燃剤と同じ難燃性を得るには大量の水和金属化合物の添加が必要である。アクリル系粘着剤は、通常、アルキルアクリレートと、アクリル酸などのカルボキシル基を含有するモノマーの共重合体からなるが、カルボキシル基含有モノマーと水和金属化合物が共存することにより粘着剤性能の大幅な低下が避けられない。具体的には、水和金属化合物の添加は、接着力、保持力、タックなどの粘着剤の接着性能の低下をもたらす。さらには、水和金属化合物の添加により、粘着剤が柔軟性を失って、被着体への追従性が低下して被着体との密着性が十分でないこともある。

【0005】

特許文献3には、炭素数が4～14個のアルキル基を含有する（メタ）アクリレートモノマー50重量部以上及び共重合可能な極性ビニルモノマー0.5～10重量部を必須とするモノマー混合物から得られるアクリル系共重合体100重量部と、粘着付与樹脂10～100重量部とからなる感圧接着剤100重量部に対して水和金属化合物50～250重量部を含有する感圧接着剤が開示されている。この文献において、極性ビニルモノマーとしては、アクリル酸、イタコン酸、（無水）マレイン酸、（無水）フマル酸などのカルボキシル基含有モノマーや、アクリルアミドなどの窒素含有モノマーが挙げられているが、実施例において実際に使用されているのはアクリル酸のみである。一般的なアルキルアクリレートモノマーとアクリル酸との共重合体とともに水和金属化合物を含む粘着剤に対して粘着付与樹脂を添加することで、接着力の低下をある程度、補うことができるかもしれないが、十分な保持力は得られない。

【0006】

【特許文献1】

特開 2002-161258 公報

【特許文献 2】

特開平 11-323268 号公報

【特許文献 3】

特開平 11-269438 号公報

【特許文献 4】

特表平 10-501009 号公報 (WO95/32257)

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、ハロゲン系難燃剤を含有せずかつ十分な接着性能を有する、難燃性粘着シート又はテープを提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記課題を解決しようとするものであり、その 1 つの態様によると、アルキル（メタ）アクリレートモノマー、窒素含有モノマー及びカルボキシル基含有モノマーに由来する単位を含むアクリル系ポリマーと、水和金属化合物とを含む、難燃性アクリル系粘着シート又はテープが提供される。

このような粘着シート又はテープはハロゲンを含有しないので、燃焼時に毒性物質を発生することがない。また、難燃剤として水和金属化合物を含むにも係わらず、接着力及び保持力に優れている。

【0009】

本発明の別の態様によると、アルキル（メタ）アクリレートモノマー及び窒素含有モノマーに由来する単位を含むアクリル系ポリマーと、水和金属化合物とを含む難燃剤含有粘着剤層、及び、

前記難燃剤含有粘着剤層の少なくとも片面の少なくとも一部と接しており、アルキル（メタ）アクリレートモノマー及びカルボキシル基含有モノマーに由来する単位を含むアクリル系ポリマーを含む第二の粘着剤層、を含む、難燃性アクリル系粘着シート又はテープ。

このような粘着シート又はテープではカルボキシル基と水和金属化合物との相

相互作用による接着性能の低下を生じることがない。また、第二の粘着剤層の存在により、粘着シート又はテープの接着面においては難燃剤を有しない。このため、難燃剤による接着特性の低下を防止できる。さらに、難燃剤含有粘着剤層中の窒素含有モノマーに由来する単位と、第二の粘着剤層中のカルボキシル基含有モノマーに由来する単位とは親和性が高く、このため、それらの層間にプライマー層を設けなくても十分な層間接着力を有するので、層間破壊を生じない。

【0010】

本発明のさらに別の態様によると、アルキル（メタ）アクリレートモノマー及びカルボキシル基含有モノマーに由来する単位を含むアクリル系ポリマーと、水和金属化合物とを含む難燃剤含有粘着剤層、及び、

前記難燃剤含有粘着剤層の少なくとも片面の少なくとも一部と接しており、アルキル（メタ）アクリレートモノマー及び窒素含有モノマーに由来する単位を含むアクリル系ポリマーを含む第二の粘着剤層、を含む、難燃性アクリル系粘着シート又はテープが提供される。

このような粘着シート又はテープでは、第二の粘着剤層の存在により、粘着シート又はテープの接着面においては難燃剤を有しない。このため、難燃剤による接着特性の低下を防止できる。さらに、難燃剤含有粘着剤層中のカルボキシル基含有モノマーに由来する単位と、第二の粘着剤層中の窒素含有モノマーに由来する単位とは親和性が高く、このため、それらの層間にプライマー層を設けなくても十分な層間接着力を有するので、層間破壊を生じない。

【0011】

なお、アクリル系ポリマーがカルボキシル基含有モノマーに由来する単位及び窒素含有モノマーに由来する単位の両方を含む場合には、アクリル系ポリマーは1つのポリマー分子中にそれらのモノマーに基づく単位の両方を含んでも、又は、カルボキシル基含有モノマーに基づく単位を含むアクリル系ポリマーと、窒素含有モノマーに基づく単位を含むアクリル系ポリマーとの混合物であってもよい。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下において、本発明をその好適な実施形態にそって詳細に説明する。なお、「粘着シート」と「粘着テープ」との間には実質的な差異はなく、したがって、以下において、用語「粘着シート又はテープ」は、単に「粘着シート」として記載する。

粘着剤層

水和金属化合物

本発明の難燃性粘着シートは、難燃剤として、水和金属酸化物を含む。水和金属化合物は、ハロゲン系難燃剤と比べて、燃焼時の毒性生成物の生成が生じないなど、環境上の利点があり、好ましい。また、水和金属化合物は、リン酸エステル、ポリリン酸アンモニウム、赤リンなどの他の非ハロゲン系難燃剤と比べて、粘着剤層を可塑化する作用を持たず、したがって、粘着剤層の保持力に悪影響を及ぼす傾向がないので好ましい。

【0013】

本発明で使用される水和金属化合物としては、水酸化マグネシウム及び水酸化アルミニウムなどがある。粘着剤層中に添加される水和金属化合物の量は粘着シートに所望の難燃特性を付与することができるような範囲で適宜選択されるものであって、特に限定されない。水和金属化合物の量は、一般に、粘着剤層の100質量部に対して15～400質量部、好ましくは30～200質量部である。このような範囲であれば、UL燃焼試験（UL94，V-2）に合格する難燃性を粘着シートに付与することができるからである。水和金属化合物の量が少なすぎると、難燃性が不十分であることがあり、また、多量でありすぎると、粘着シートの柔軟性が損なわれて、被着体との密着性が失われて、接着性能が不十分になることがある。

【0014】

また、水和金属化合物は、熱伝導率が高いので、粘着シートに熱伝導性を付与する。このため、本発明の粘着シートは放熱シートとしても作用することができる。

【0015】

アクリル系ポリマー

本発明の粘着シートは、粘着剤層を構成するアクリル系ポリマーが、カルボキシル基含有モノマーに由来する単位及び窒素含有モノマーに由来する単位を含むことを特徴とする。本発明の粘着シートは粘着剤層が単層からなっても、又は、2層以上の多層からなってもよい。

【0016】

単層の場合には、粘着剤層は、アルキル（メタ）アクリレートモノマーに由来する単位と、カルボキシル基含有モノマーに由来する単位と、窒素含有モノマーに由来する単位とを含むアクリル系ポリマーを含む。あるいは、粘着剤層は、アルキル（メタ）アクリレートモノマーに由来する単位とカルボキシル基含有モノマーに由来する単位とを含むアクリル系ポリマーと、アルキル（メタ）アクリレートモノマーに由来する単位と窒素含有モノマーに由来する単位とを含むアクリル系ポリマーとの混合物であってもよい。アクリル系ポリマー中のカルボキシル基含有モノマーに由来する単位及び窒素含有モノマーに由来する単位は極性を有するので、粘着剤層に凝集性を付与し、接着力及び保持力を高める作用を有する。しかしながら、水和金属化合物はカルボキシル基と相互作用して、粘着性能（接着力、保持力）を低下させる。また、かかる相互作用は粘着剤層を硬くして、粘着シートの被着体への追従性を低下させるという問題がある。このため、アクリル系ポリマーの原料として、カルボキシル基含有モノマーだけでなく、窒素含有モノマーを用いたことでこの問題を緩和することができる。一方、窒素含有モノマーのみを用いた場合に比べて、窒素含有モノマーとともにカルボキシル基含有モノマーを併用する場合には、より優れた粘着特性（接着力、保持力）が発揮される。

【0017】

一方、粘着剤層が2層以上の多層からなる場合には、アルキル（メタ）アクリレートモノマーに由来する単位と、カルボキシル基含有モノマーに由来する単位とを少なくとも含むアクリル系ポリマー（以下において、「ポリマー（A）」とも呼ぶ）を含む層と、アルキル（メタ）アクリレートモノマーに由来する単位と、窒素含有モノマーに由来する単位とを少なくとも含むアクリル系ポリマー（以下において、「ポリマー（B）」とも呼ぶ）を含む層とが隣接して配置される。

このようにすると、カルボキシル基含有モノマーは一般に酸性であり、窒素含有モノマーは一般に塩基性であるから、それらの極性モノマーによる単位は互いに親和性が高く、隣接層どうしの結合性、密着性は良好になる。このため、従来の多層粘着剤層を有する粘着シートが一般に熱可塑性樹脂などのプライマー層を介して各層を接着しているのとは対照的に、多層の粘着剤層を有する場合の本発明の粘着シートでは、たとえプライマー層を用いなくても、各層どうしの接着力は十分であり、使用時の層間破壊は防止できる。なお、ポリマー (A) はポリマー (B) と同じか又は別の窒素含有モノマーに由来する単位をさらに含んでよい。同様に、ポリマー (B) はポリマー (A) と同じか又は別のカルボキシル基含有モノマーに由来する単位をさらに含んでよい。

【0018】

粘着シートの片面に高い接着性能を要求する用途では、1つの態様において、水和金属化合物と、ポリマー (B) を含有する難燃剤含有粘着剤層と、水和金属化合物を含まず、ポリマー (A) を含む第二の粘着剤層とが積層された粘着シートとすることができる。この場合には、第二の粘着剤層ではカルボキシル基と水和金属化合物との相互作用がないので、第二の粘着剤層の側で十分に高い粘着性能を確保することができる。また、別の態様において、水和金属化合物と、ポリマー (A) を含有する難燃剤含有粘着剤層と、水和金属化合物を含まず、ポリマー (B) を含む第二の粘着剤層とが積層された粘着シートとすることができる。この場合には、難燃剤含有粘着剤層でカルボキシル基と水和金属化合物との相互作用によって粘着性能が低下されたとしても、第二の粘着剤層の側で十分に高い粘着性能を確保することができる。いずれも場合においても、粘着シートの難燃性を高めるために、難燃剤含有粘着剤層の厚さをできるだけ厚くすることが望まれる。また、粘着性能を確保できる範囲で第二の粘着剤層の厚さをできるだけ薄くすることが望まれる。さらに第二の粘着剤層は難燃剤含有粘着剤層と連続または不連続に積層される。ここで連続とは一面全面にわたって層を形成することを意味し、不連続とは一面の一部で層を形成することを意味する。

【0019】

粘着シートの両面で高い接着性能を要求する用途では、上記と同様の考え方に

基づいて以下の態様が考えられる。1つの態様において、本発明の粘着シートは、水和金属化合物と、ポリマー（B）を含有する難燃剤含有粘着剤層（芯材）と、その両面に、水和金属化合物を含まず、ポリマー（A）を含む第二の粘着剤層（外装層）とが積層された3層又はそれ以上の層からなる粘着シートとすることができる。また、別の態様において、水和金属化合物と、ポリマー（A）を含有する難燃剤含有粘着剤層（芯材）と、その両面の少なくとも一部に、水和金属化合物を含まず、ポリマー（B）を含む第二の粘着剤層（外装層）とが積層された3層又はそれ以上の層からなる粘着シートとすることができる。各粘着剤層は連続した層であってもよいし、不連続な層があってもよい。

【0020】

本発明の粘着シートの難燃剤含有粘着剤層はフォームの形態であってもよい。このような場合には、粘着シートの熱伝導率は低くなるが、シートの被着体への追従性が高まり、密着性が上がる。したがって、被着体に凹凸がある場合には特に有利である。

【0021】

本発明の粘着シートにおける粘着剤層の厚さは、適宜選択されるべきものであって、限定しないが、一般には、難燃剤含有粘着剤層のみからなる単層の場合には、通常、0.1mm～5mmであり、2層又は3層以上の多層の場合には、難燃剤含有粘着剤層は、通常、0.1mm～5mmであり、難燃剤を含有しない第二の粘着剤層は、通常、10～100μmである。このような厚さであれば、粘着シートの接着性能を確保し、かつ、粘着シートの難燃性に有意に悪影響を及ぼさないからである。

【0022】

モノマー

粘着剤層に使用されるアクリル系ポリマーのためのモノマーとしては、上記のアルキル（メタ）アクリレート、カルボキシル基含有モノマー及び窒素含有モノマーが使用される。本発明で利用できるアルキル（メタ）アクリレートは、例えば、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレ

ート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、パルミチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、ベヘニル（メタ）アクリレートなどのアルキル基の炭素数が22以下である（メタ）アクリル酸エステル等が挙げられる。なお、上記したアルキル（メタ）アクリレートは単独もしくは2種以上で使用される。アルキル（メタ）アクリレートは、限定するわけではないが、一般に、モノマー混合物全体の質量を基準として40%以上の量で含まれ、好ましくは60%以上の量であるが、99%未満の量である。

【0023】

カルボキシル基含有モノマーは、上記のアルキル（メタ）アクリレートと共重合することができるものであり、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、無水フマル酸などを含む。上記したカルボキシル基含有モノマーは単独もしくは2種以上で使用される。カルボキシル基含有モノマーは、限定するわけではないが、一般に、モノマー混合物全体の質量を基準として20質量%以下の量で含まれるが、0.5質量%以上の量である。カルボキシル基含有モノマーが多量でありすぎると、粘着剤に十分なタックを付与することができないため、あるいは粘着剤が硬くなるため、満足な接着性能が得られないことがある。

【0024】

窒素含有モノマーは、上記のアルキル（メタ）アクリレートと共重合することができるものであり、例えば、アクリルアミド類（例えば、ジメチルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、ジエチルアミノエチルメタクリレート）、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、アクリロイルモルフォリンなどを含む。窒素含有モノマーは単独もしくは2種以上で使用される。窒素含有モノマーは、限定するわけではないが、一般に、モノマー混合物全体の質量を基準として50質量%以下の量で含まれるが、0.5質量%以上の量である。窒素含有モノマーが多量でありすぎると、粘着剤に十分なタックを付与することができな

いため、あるいは粘着剤が硬くなるため、満足な接着性能が得られないことがある。

【0025】

アクリル系ポリマーの製造

上記のモノマーの重合は、溶液重合、塊状重合、懸濁重合、乳化重合などの各種の重合方法において、光重合もしくは熱重合などの手段を用いて行なうことができる。さらにはガンマ線のような放射線による重合や、電子線重合も用いることができる。光重合は、光重合開始剤の存在下において、モノマー混合物にUV線を照射して行なう。熱重合は、熱重合開始剤の存在下において、モノマー混合物を50～200℃程度に加熱して行なう。光重合は比較的に容易に行なうことができるので好ましいが、水和金属化合物や、後述するような任意成分としての熱伝導性フィラーなどの添加剤を多量に含み、重合性材料中へのUV光の透過性が低い場合には熱重合を用いることも考えられる。

【0026】

アクリル系ポリマーは、必要に応じて、1, 6-ヘキサンジジオールジアクリレートなどの多官能アクリレート架橋剤やイソシアネート系架橋剤などによって架橋されてよい。多官能アクリレートによる架橋はモノマー混合物中に多官能アクリレートを添加して重合することで行なうことができる。イソシアネート系架橋剤による架橋は、ヒドロキシル基含有モノマーなどのイソシアネートと反応可能な基を含むモノマーを含むモノマー混合物を用いてアクリル系ポリマーを形成し、次いで、イソシアネートと、イソシアネートと反応可能な基とを反応させることで行なえる。架橋剤の量は、通常、モノマー混合物100質量部あたり0.01～10質量部である。

【0027】

光重合における光開始剤としては、ベンゾインエチルエーテルやベンゾインイソプロピルエーテルなどのベンゾインエーテル類、アニソイン(anisoin)エチルエーテル及びアニソインイソプロピルエーテル、ミヒラーケトン(4, 4'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン)、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン(例えば、サルトマー(Sartomer)からのKB-1、チバススペシャルテ

イーケミカル(Ciba-Specialty Chemical)からの「イルガキュアTM(IrgacureTM)」651)、2, 2-ジエトキシアセトフェノンなどの置換アセトフェノン類が挙げられる。その他に、2-メチル-2-ヒドロキシプロピオフェノンなどの置換 α -ケトール類、2-ナフタレンスルホニルクロリドなどの芳香族スルホニルクロリド類、1-フェノン-1, 1-プロパンジオン-2-(*o*-エトキシカルボニル)オキシムなどの光活性オキシム系化合物が挙げられる。光重合開始剤の量は、特に限定されないが、通常、モノマー混合物100質量部に対して0.001~5質量部である。

【0028】

熱重合開始剤としては、ジアシルパーオキシド類、パーオキシケタール類、ケトンパーオキシド類、ヒドロパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、パーオキシエステル類、パーオキシジカーボネート類などの有機過氧化物フリーラジカル開始剤を用いることができる。具体的には、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、1, 1-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、*t*-ブチルヒドロパーオキシドなどが挙げられる。あるいは、パースルフェート/ビスルファイトの組み合わせでもよい。熱重合開始剤の量は、特に限定されないが、通常、モノマー混合物100質量部に対して0.001~5質量部である。

【0029】

粘着シートの製造

本発明の粘着シートの製造では、上記のモノマー、重合開始剤や架橋剤を添加して計100質量部となるようにした前述のモノマー混合物を用いることができる。例えば、本発明の粘着シートは以下のとおりに製造することができる。まず、上記のモノマーを配合し、重合開始剤の存在下にUV光などの適切な手段で重合させて、適度な粘度をもった部分重合体(シロップ)を形成する。このシロップに、難燃剤として水和金属化合物を添加して、重合性混合物を得る。重合性混合物には、水和金属化合物とともに、熱伝導性フィラー(例えば、アルミナ、窒化ホウ素など)、顔料、老化防止剤、熱安定剤などの他の添加剤を添加してもよい。次いで、得られた重合性混合物を、剥離処理されたポリエチレンテレフタレ

ート (PET) フィルムなどの基材の上に塗布し、重合時の阻害要因となる酸素を遮断するために、塗布された混合物の上にさらに、PETなどのフィルムを重ねる。次いで、UV光などの適切な手段でさらに重合を行うと、単層粘着剤層を備えた粘着シートを得ることができる。多層の粘着シートは、上記のとおり製造された粘着剤層を複数枚重ね合わせることで得られる。あるいは、本発明の粘着シートが、比較的厚みの厚い難燃剤含有粘着剤層と、比較的厚みの薄い、水和金属化合物を含まない第二の粘着剤層との積層体である場合には、難燃剤含有粘着剤層の表面に第二の粘着剤層に相当するシート状の粘着剤をラミネートする (例えば、転写テープの形態のものでラミネートする) ことでも十分な密着性をもった多層の粘着シートを得ることができる。また、難燃剤含有粘着剤層の上に、モノマー混合物又は、モノマー混合物の部分重合で増粘されたシロップを塗布し、上記の要領で重合することでも、多層の粘着シートを得ることができる。なお、難燃剤含有粘着剤層をフォームとするためには、モノマー混合物に、アゾ系化合物などの発泡剤を添加し、化学発泡することで行なえる。また、低沸点アルカンやフッ素系ガスを用いた物理発泡によってもフォームを製造することができる。あるいは、その他の発泡方法としては、モノマー混合物を一部重合させて粘度を上げた後、窒素ガスを供給しながら泡立て機で泡立てる方法 (frothing method) もある。

【0030】

本発明の粘着シートにおいて、粘着剤層として特に好適な配合を以下に示す。

1. 単層からなる粘着シート

1. 1. 難燃剤含有粘着剤層

窒素含有モノマーとカルボキシル基含有モノマーの両方を含むモノマーブレンドの重合体を100質量部と水和金属化合物を約30～200質量部、必要に応じて、顔料、老化防止剤、熱安定剤、熱伝導性フィラーなどを含む。ここで、モノマーブレンドの配合比は、例えば、以下のとおり。

窒素含有モノマー

(ジメチルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、
ジエチルアミノエチルメタクリレートなど)

約3～50重量部

カルボキシル基含有モノマー

(アクリル酸、メタクリル酸など)

約 1 ~ 10 重量部

アルキル (メタ) アクリレート

約 40 ~ 97 重量部

合計

100 質量部

【0031】

2. 多層からなる粘着シート

2. 1. 難燃剤含有粘着剤層 (窒素含有モノマーを少なくとも含む)

窒素含有モノマーを含むモノマーブレンドの重合体を 100 質量部と水和金属化合物を約 30 ~ 200 質量部、必要に応じて、顔料、老化防止剤、熱安定剤、熱伝導性フィラーなどを含む。ここで、モノマーブレンドの配合比は、例えば、以下のとおり。

窒素含有モノマー

(ジメチルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、

ジエチルアミノエチルメタクリレートなど)

約 3 ~ 50 質量部

カルボキシル基含有モノマー

(アクリル酸、メタクリル酸など)

約 0 ~ 10 質量部

アルキル (メタ) アクリレート

約 40 ~ 97 質量部

合計

100 質量部

【0032】

2. 2. 難燃剤含有粘着剤層 (カルボキシル基含有モノマーを少なくとも含む)

カルボキシル基含有モノマーを含むモノマーブレンドの重合体を 100 質量部と水和金属化合物を約 30 ~ 200 質量部、必要に応じて、顔料、老化防止剤、熱安定剤、熱伝導性フィラーなどを含む。ここで、モノマーブレンドの配合比は、例えば、以下のとおり。

カルボキシル基含有モノマー

(アクリル酸、メタクリル酸など)

約 1 ~ 20 質量部

窒素含有モノマー

(ジメチルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、

ジエチルアミノエチルメタクリレートなど)

約 0 ~ 20 質量部

アルキル（メタ）アクリレート 約 60～99 質量部
合計 100 質量部

【0033】

2. 3. 難燃剤を含まない第二の粘着剤層（カルボキシル基含有モノマーを少なくとも含む）

カルボキシル基含有モノマー

（アクリル酸、メタクリル酸など） 約 1～20 質量部

窒素含有モノマー

（ジメチルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、
ジエチルアミノエチルメタクリレートなど） 約 0～20 質量部

アルキル（メタ）アクリレート 約 60～99 質量部
合計 100 質量部

の重合体と、必要に応じて老化防止剤、熱安定剤、顔料などを混合したもの。

厚さ 約 10～100 マイクロメートル厚

【0034】

2. 3. 難燃剤を含まない第二の粘着剤層（窒素含有モノマーを少なくとも含む）

窒素含有モノマー

（ジメチルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、
ジエチルアミノエチルメタクリレートなど） 約 3～50 質量部

カルボキシル基含有モノマー

（アクリル酸、メタクリル酸など） 約 0～10 質量部

アルキル（メタ）アクリレート 約 40～97 質量部
合計 100 質量部

の重合体と、必要に応じて老化防止剤、熱安定剤、顔料などを混合したもの。

厚さ 約 10～100 マイクロメートル厚

【0035】

以上の配合の粘着剤層を用いて、本発明にしたがって製造される粘着シートは、以下の特性を有することが判った。

- (1) 高接着性、具体的には 8 N/cm 以上の 180° ピール接着性能、
- (2) 良好な難燃性、具体的には、難燃規格であるUL94 V-2規格に合格する難燃性、
- (3) 被着体に対する良好な追従性、具体的にはアスカーC型ゴム硬度計での硬度が 60° 以下、
- (4) 高熱伝導率、具体的には $0.3\text{ (W/m}\cdot\text{K)}$ 以上の熱伝導率のすべてを有する。

【0036】

粘着シートの形態

本発明の粘着シートは、基材の片面又は両面の上の少なくとも一部に本発明の単層もしくは多層の粘着剤層を有する基材付き粘着シートの形態であっても、あるいは、本発明の単層もしくは多層の粘着剤層のみからなる粘着シートの形態であってもよい。例えば、基材としては強度の高いポリエチレンテレフタレート、ポリイミド等を用い、その基材の表面に粘着剤層を設けることで、高強度の粘着シートを形成することができる。一方、本発明の粘着シートは接着性能が優れている上に、熱伝導性が高いので、電子部品などの発熱部材と、放熱板などの放熱部材との結合のための熱伝導性シートとして使用することができる。このような場合には、基材を有しない粘着シートすると、その高い熱伝導性の利点を十分に享受することができる。

なお、粘着シートの粘着剤層の表面は製造後の保管及び輸送時の保護のために剥離ライナーで覆われていてよい。

【0037】

【実施例】

実施例1:

以下の配合比のモノマーブレンドをガラス容器中で混合したものを混合溶液中の溶存酸素を窒素雰囲気で置換した後、低圧水銀ランプで数分間紫外線を照射し部分的に光重合した。

モノマーブレンド	100質量部
モノマー配合比率 ジメチルアクリルアミド	15質量部 (興人(株)製)

イソオクチルアクリレート 83 質量部 (3M (株) 製)
アクリル酸 2 質量部 (三菱化学 (株) 製)
重合開始剤 イルガキュア 651 0.20 質量部 (チバ・スペシャル
ティー・ケミカル社製)

上記のとおり部分重合して得られた粘調液体 100 重量部に対し、難燃剤として、水和金属化合物 (水酸化アルミニウム B53 130 質量部) (日軽産業 (株)) を加え、ミキサーで均一に攪拌した。得られた混合液を剥離処理されたポリエステルフィルム (50 マイクロメートル厚) の上に 1mm 厚でナイフ塗工した後、光重合時の阻害要因となる酸素を遮断することを目的に上記のポリエステルフィルムを塗工液上に被せた。その後ポリエステルフィルムの上から低圧水銀ランプで約 10 分間紫外線を照射、混合液中のモノマーを光重合させて非ハロゲン系難燃性粘着シートを得た。

【0038】

実施例 2：

実施例 1 で得られたシートの両面にカルボキシル基を含む粘着剤を 25 マイクロメートルの厚さで塗布し、非ハロゲン系難燃性粘着シートを得た。

カルボキシル基を含む粘着剤は以下の材料の共重合体である。

粘着剤配合比率 アクリル酸 10 質量部 (三菱化学 (株) 製)
イソオクチルアクリレート 90 質量部 (3M (株) 製)

【0039】

比較例 1：

実施例 1 において光重合可能なモノマーブレンドの配合比率を

モノマー配合比率 ジエチルアクリルアミド 10 質量部 (興人 (株) 製)
n-ブチルアクリレート 90 質量部 (三菱化学 (株) 製)

とし、難燃剤を (水酸化アルミニウム B73 110 質量部) (日軽産業 (株) 製) とした以外は同様にして非ハロゲン難燃性粘着シートを得た。

【0040】

実施例 3：

比較例 1 で得られたシートの両面に実施例 2 と同じ粘着剤を同様に塗布し、非

【 0 0 4 1 】

イソオクチルアクリレート 77質量部 (3M (株) 製)

【0 0 4 2】

とした以外は同様にしてサンプルシートを得た。

【0 0 4 3】

比較例 2 で得られたシートの両面に実施例 3 で記載したカルボキシル基を含む粘着剤を 25 マイクロメートルの厚さで塗布し、サンプルシートを得た。

【0 0 4 4】

出証特 2 0 0 4 - 3 0 2 3 4 9 2

エステルフィルムを被せた後に表面を130℃、10秒圧着加熱し、サンプルシートを得た。

【0045】

比較例5:

以下の配合比のモノマーブレンド100質量部をガラス容器中で混合したものを混合液中の溶存酸素を窒素雰囲気で置換した後、低圧水銀ランプで数分間紫外線を照射し部分的に光重合した。

モノマー配合比率 アクリル酸 5質量部 (三菱化学(株)製)

イソオクチルアクリレート 95質量部 (3M(株)製)

および光重合開始剤 イルガキュア651 0.20質量部 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社)

重合で得られた粘調液体100重量部に対し、難燃剤となるリン酸エステルを以下のとおり加えミキサーで均一に攪拌した。

難燃剤 レオフェス80 20質量部 (味の素ファインテクノ(株)製)

得られた混合液を剥離処理を施したポリエステルフィルム(50マイクロメートル厚)の上に1mm厚でナイフ塗工した後、光重合時の阻害要因となる酸素を遮断することを目的に上記のポリエステルフィルムを塗工液上に被せた。その後ポリエステルフィルムの上から低圧水銀ランプで約10分間紫外線を照射、混合液中のモノマーを光重合させてサンプルシートを得た。

【0046】

比較例6:

比較例5において下記難燃剤を追加した以外は同様にしてサンプルシートを得た。

難燃剤 水酸化アルミニウムB53 100質量部 (日軽産業(株)製)

【0047】

得られた粘着シートサンプルの評価方法および評価結果

評価方法

1) 接着力

得られた粘着シートの接着力を測定するため、(株)島津製作所製オートグラ

フTM万能引張試験機を用いた。試験方法は J I S - Z - 0 2 3 7 に基づく 1 8 0 °ピール接着力であった。得られた各粘着シートを幅 2 5 mm、長さ 2 0 0 mm にカットして各サンプルを得た。

2 3 + / - 2 °C、6 5 + / - 5 % R H の環境下で、サンプルをステンレス (S U S 3 0 4) 板に貼りつけた。ゴムローラーにて 2 kg の荷重 (ゴム硬度が 7 5 から 8 5 度) をサンプルにかけた。ステンレス板は使用前にその表面をトルエン溶剤で洗浄し完全に乾燥させた。

サンプルは 2 3 + / - 2 °C、6 5 + / - 5 % R H の環境下で取り扱い、引張試験機に固定しピール速度 3 0 0 mm / min、ステンレス板に対して 1 8 0 ° で剥離された。得られる剥離強度の平均値を接着力とした。得られた粘着シートの接着力は荷重をかけてから 2 0 分後の値であった。

【 0 0 4 8 】

2) 難燃性

得られた各シートを 1 2 . 7 mm × 1 2 7 mm (1 / 2 inches × 5 inches) の大きさにカットして各々 5 つの試験片を得た。試験片の一端を垂直に保持し吊り下げた。バーナーの炎を自由端に最初に 1 0 秒間あて、炎から離れた後、さらに 1 0 秒間炎をあてた。

得られた各シートを以下の U L 9 4 V - 2 評価基準に従って評価した。

一各試験片の合計有炎燃焼時間 (最初の炎をあてた後の燃焼時間と、2 回目の炎をあてた後の燃焼時間の合計) が 3 0 秒以内である。

一各試験片 5 つの合計有炎燃焼時間の総計が 2 5 0 秒以内である。

一 2 回目に炎をあてた後の各試験片の有炎燃焼時間及び無炎燃焼時間が 6 0 秒以内である。

一いずれかの試験片から燃焼滴下物が落下して下に配置された綿に着火する。

一試験片はいずれもその吊り下げ部分まで燃え尽きない。

【 0 0 4 9 】

3) シートの硬度

得られたシートを 1 0 mm 厚になるように積層した後、高分子計器 (株) 製アスカ-ゴム硬度計 C 型を使用して、シートに硬度計を押し当てた直後の値 (最大値

）を硬度として測定した。

【0050】

4) シートの熱伝導性

得られたシートの熱伝導率を、京都電子工業（株）製 迅速熱伝導計 QT
M-D3 を使用して測定した。

【0051】

5) 耐熱剪断保持力

得られたシートを 25mm×25mm サイズ（粘着剤面の大きさ）にカットし、粘着面両面をそれぞれステンレス板に 2kg ローラー 往復加圧して貼り付け室温（25℃）で 30 分放置後、90℃ 雰囲気下、1kg のおもりをかけ、サンプルが落下するまでの時間を測定した。実験の結果、5000 分以上落下しないサンプルについては「5000+」と記載した。

【0052】

評価結果を下記の表 1 に示す。

【表1】

表1

	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		比較例1		比較例2	
	単層	外層	外層	内層	外層	内層	外層	内層	単層	単層	単層	単層
モノマー ^(*)	A+B	A	A+B	A+B	A	B	A+B	A	B	B	A	A
イソオクチルアクリレート	83	90	83	90	90	90	77	95	90	95	95	95
n-ブチルアクリレート	15		15									
ジメチルアクリルアミド					10	10	20	5	10		5	
ジエチルアクリルアミド	2	10	2				3					
アクリル酸	0.2	—	0.2		—	0.2	—	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
イルガキュア651												
難燃剤	水和金属	なし	水和金属	水和金属	なし	水和金属	なし	水和金属	水和金属	水和金属	水和金属	水和金属
水酸化アルミニウム	130		130	130		110		130	110	110	130	130
水酸化マグネシウム												
リン酸エステル												
プライマー層 (層間に熱可塑性樹脂)	—	なし		なし		なし		なし		—		—
180°ピール接着力 (N/cm)	10	21	合格	20	合格	16	合格	8	合格	6	合格	6
難燃性 (UL94, V-2)	43°	44°	44°	38°	48°	35°	40°	40°	35°	35°	35°	35°
硬度 (度)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
熱伝導率 (W/mk)	312	5000+	5000+	5000+	5000+	5000+	5000+	280	280	130	130	130
耐熱剪断保持力 (分)												

【表2】

表1 (続き)

	比較例3		比較例4		比較例5 単層	比較例6 単層
	外層	内層	外層	内層		
モノマー*1)	A	A	A	A	A	A
イソオクチルアクリレート	90	95	90	95	95	95
n-ブチルアクリレート						
ジメチルアクリルアミド						
ジエチルアクリルアミド	10	5	10	5	5	5
アクリル酸	—	0.2	—	0.2	0.2	0.2
イルガキュア651						
難燃剤	なし	水和金属	なし	水和金属	リン系	リン系+
水酸化アルミニウム		130		130		水和金属
水酸化マグネシウム					20	100
リン酸エステル						20
プライマー層 (層間に熱可塑性樹脂)	なし		あり		—	—
180° ピール接着力 (N/cm)	5.2*2)		4.8*2)		15	10
難燃性 (UL94, V-2)	不合格		不合格		不合格	合格
硬度 (度)	35°		36°		10°	13°
熱伝導率 (W/mk)	0.5		0.5		0.4	0.4
耐熱剪断保持力 (分)	15*3)		6*3)		2	23

*1) Aはカルボキシル基含有モノマー
Bは窒素含有モノマーを意味する。

*2) 破壊モードは層間破壊であった。

*3) 破壊モードは層間破壊であった。

【0053】

上記の結果から以下のことが判った。

実施例 1～4 は高接着性能、難燃性能、被着体に対する良好な追従性、高熱伝導率のすべてを有する。

比較例 1 及び 2 はピール接着力及び耐熱保持力の点で本発明の粘着シートに劣っている。高接着性能が求められる用途に適さない。

比較例 3 及び 4 では、ピール剥離力及び耐熱保持力の試験において、層間破壊を起こした。このため、高接着性能が求められる用途や剥離後の糊残りを嫌う用途には適さない。また、UL 94 V-2 規格で不合格となるため、難燃性が必要な用途には適さない。

比較例 5 は、リン酸エステル難燃剤が可塑剤として働くことにより、硬度の極端な低下が見られ、貼り付け時の作業性および使用時の耐熱保持力が低下する。また難燃剤としての効果も低く、UL 94 V-2 規格で不合格となるため、難燃性が必要な用途には適さない。

比較例 5 は、比較例 4 と同様、硬度、耐熱保持力も低下が見られ高接着性能が求められる用途には適さない。

【0054】

【発明の効果】

本発明の非ハロゲン系難燃性高粘着シートは、高接着性、難燃規格である UL 94 V 規格をクリアする難燃性、被着体に対する良好な追従性、高熱伝導性能のすべてを同時に有することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ハロゲン系難燃剤を含有せずかつ十分な接着性能を有する、難燃性粘着シート又はテープを提供する。

【解決手段】 第一の態様において、アルキル（メタ）アクリレートモノマー、窒素含有モノマー及びカルボキシル基含有モノマーに由来する単位を含むアクリル系ポリマーと、水和金属化合物とを含む、難燃性粘着シート又はテープ。第二の態様において、アルキル（メタ）アクリレートモノマー及び窒素含有モノマーもしくはカルボキシル基含有モノマーに由来する単位を含むアクリル系ポリマーと、水和金属化合物とを含む難燃剤含有粘着剤層、及び、前記難燃剤含有粘着剤層の少なくとも片面の少なくとも一部と接しており、アルキル（メタ）アクリレートモノマー及びカルボキシル基含有モノマーもしくは窒素含有モノマーに由来する単位を含むアクリル系ポリマーを含む第二の粘着剤層を含む、難燃性粘着シート又はテープ。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 2 0 6 7 7 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 9 9 0 5 6 4 3 7]

1. 変更年月日

1 9 9 9 年 4 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 4 4 - 1 0 0 0, セント
ポール, スリーエム センター

氏 名

スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー